

山口大 工 正 石川 宗孝
 " 正 中西 弘
 福岡県庁 山田 好宏

1. はじめに

これまでの一連の研究において、好気性脱窒現象の表現として、単一槽内において硝化・脱窒作用が連続反応として作用するとしてきた。その際、硝酸性窒素は $NO_x = (NO_2-N + NO_3-N)$ の合計量として表わされて来たが、回分、連続実験においても NO_2-N が優先的に存在しており、また、 NO_2-N から NO_3-N へ硝化されるのではなく、 NO_2-N から直接 N_2 へ移行する脱窒作用が大きいのではないかと考えられる。このため、本論においては亜硝酸からの脱窒作用について、実験的、理論的に考察したものを報告する。

2 速度論的解析

NO_x-N を NO_2-N と NO_3-N に分け、各々の速度定数を 0 次反応式として仮定すると

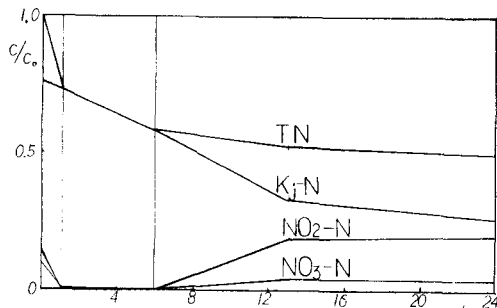
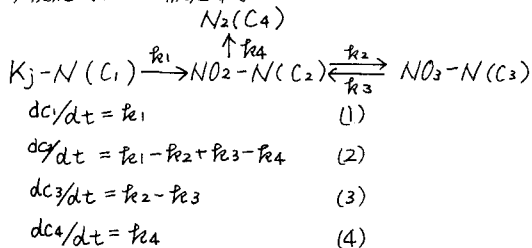


図1 バッチ実験における各N種時変化

となるが、以上からは r_2, r_3 が求まらないので、 NO_3-N の生成反応を $K = r_3/r_2$ として $\Delta G = -RT \ln K$ より、標準自由エネルギー ΔG を求め、平衡定数 $K = r_3/r_2 = 1.74 \times 10^{14}$ を得た。この値を図1に示す回分実験、及び連続実験から各々、 r_2, r_3 を算出したが各実験とも $r_2 \ll r_3$ となり、 $r_2 = 0$ と仮定しても差支えないことがわかった。以上から好気性脱窒は NO_2-N から NO_3-N に進行しにくい反応であることがわかる。

3. 炭素系有機物除去からの解析

筆者らは好気性脱窒の動力学モデル式として次の様な提案を行なった。

$$C-COD \text{ 除去過程 } \quad \frac{1}{S} \cdot \frac{dL}{dt} = -\mu C / X_L + L - d \left(\frac{dC_3}{dt} \right)_B \quad (5)$$

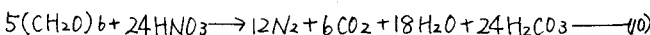
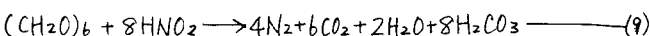
$$K_j-N \quad \quad \quad \frac{1}{S} \cdot \frac{dc_1}{dt} = -\mu C_1 / X_1 + C_1 \left(\frac{L^*}{L} \right)^{\alpha} \quad (6)$$

$$NO_x-N \quad \quad \quad \frac{1}{S} \cdot \frac{dc_2}{dt} = \mu_2 C_2 / X_2 + C_2 \left(\frac{L^*}{L} \right)^{\beta} - \mu_2 C_2 / X_2 + L \quad (7)$$

$$N_2 \text{ 生成過程 } \quad \frac{1}{S} \cdot \frac{dc_4}{dt} = \mu_2 C_2 / X_2 + C_2 \cdot L / X_L + L \quad (8)$$

但し、 L ; $C-COD$ (mg/L), C_1 ; K_j-N (mg/l), C_2 NO_x-N (mg/l), C_3 N_2-N (mg/l), S ; $MLSS$ (mg/l), μ ; $C-COD$ 最大速度定数 (hr^{-1}), μ_1 ; K_j-N 最大速度定数 (hr^{-1}), μ_2 ; 脱窒最大速度定数 (hr^{-1}), X_L ; X_1 ; X_2 ; 各々 $C-COD, K_j-N, 脱窒$ 飽和定数, d ; 変換係数, L^* ; 硝化作用に及ぼす最小限の $C-COD$ (mg/l), α 実験定数

(4) 式における d は次の様々に仮定から決めている。



(9), (10) 式より NO_2-N, NO_3-N の脱窒時における TOD を求めると

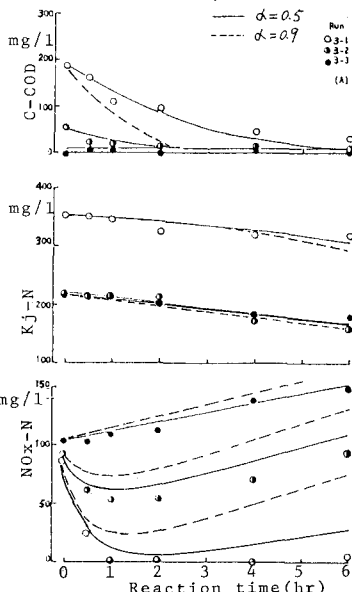


図2 シミュレーション結果一例

それぞれ、N/g 当り 1.61g, 2.68g となる。これを TOD = 3COD と仮定して、N/g 当りの COD 量を求めるとそれぞれ 0.5, 0.9g となり α を 0.5 及び 0.9 とし て与えて計算した値のシミュレーション結果を 図2 に示すが、 $\alpha = 0.5$ の値がより一致しており、このことから、 $\text{NO}_2\text{-N}$ からの脱窒作用の傾向が大きいことがわかる。

4 飛散する窒素成分

既報⁽¹⁾にも示す様な装置で曝気槽中より飛散する窒素の成分を測定した。今回は模擬し尿を 1/10 に希釈したものを原水とし、Fill & Draw 方式で十分劇致したものを経時的に採取し、 N_2 , N_2O , NO , NO_2 , DO , ORP , PH 等を分析した。実験結果の一例を図3, 4 に示す。これは原水を水道水で 1/10 に希釈したものであり、投入後の PH 7.8 ~ 7.6, DO , 0 ~ 0.5 ppm ORP -100 ~ -50 mV 付近の経時変化を示している。この時、排気ガス中の成分は N_2 が大部分を占め、他成分は N_2O が微量に存在したのみであった。また、1/10 原水の中へ一方は $\text{NO}_3\text{-N}$ 源として KNO_3 を 200 ppm (as N), 他方は $\text{NO}_2\text{-N}$ 源として NaNO_2 を 200 ppm (as N) 添加して劇致したものを排気ガス分析を行った。これより、注目すべき結果が得られた。 $\text{NO}_3\text{-N}$ を添加した実験では N_2 の排気ガスが増大しており、 $\text{NO}_2\text{-N}$ を添加した場合においては N_2O の排気ガスが飛躍的に増すことがわかった。これは好気性脱窒現象を生じている水中には $\text{NO}_2\text{-N}$ が多く存在しており、この $\text{NO}_2\text{-N}$ が脱窒する時は N_2 として飛散するものと N_2O として飛散するものがあることがわかる。また、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が多く存在する場合においては N_2 飛散が大部分であり、 N_2O 飛散は微量であることがわかる。

5 熱力学的解析

亜硝酸から直接に脱窒作用が起こることが反応理論としても正しいものか、現状においては理解し難いものであるため、反応の自発性を決定する熱力学関数として Gibbs の自由エネルギー $-\Delta G$ の解析を試みた。反応が自発的に進行する過程においては ΔG は必ず負の値をとり、この負の値が大きい程、自発性が大きいと考えられる。表1に $\text{NO}_2\text{-N}$ を中心として化学反応式を立て ΔG を計算したものを示す。この表にも示される様に亜硝化作用を受けた $\text{NO}_2\text{-N}$ は次の反応として N_2 飛散が $-\Delta G$ も一番大きくなり、自発的な反応であることがわかる。続いて N_2O 飛散であり、 $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3$ の硝化作用は他の反応と比べて自発性が低いものであった。以上から、亜硝酸による脱窒作用は熱力学的にみても十分に可能な反応であることがわかった。

6 おわりに

以上、実験的にも好気性脱窒現象は反応理論面からも亜硝酸性窒素からの直接の脱窒作用が大きく、反応がバイパス的に進行することがわかったが、特殊な条件によるものか、一般的なものは今後の課題である。終りに本研究の一部は文部省科学研究費(奨励研究(A) 課題番号 56750387) によることを付記する。

参考文献 (1) 石川等 "好気性脱窒機構に関する基礎的考察", 土木学会年次学術講演集, 才2部, (1981)

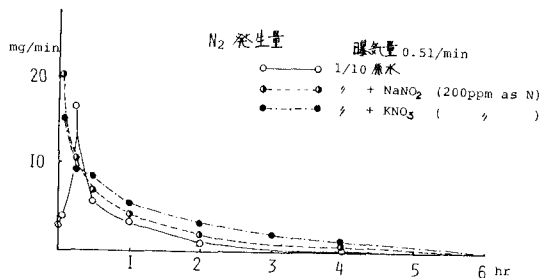


図3 N_2 発生量経時変化

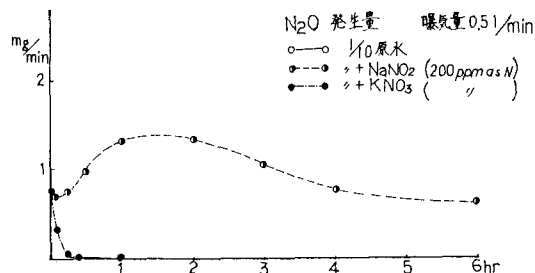


図4 N_2O 発生量経時変化

表1 Gibbsの標準自由エネルギー

反 応 式	$-\Delta G$ (kJ/mol)	E_0 (mV)
$\text{NH}_4^+ + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	192.2	
$\text{NO}_2^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$	76.0	
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	161.2	$\text{NO}_2^- / \text{NO}_3^-$ 422
$2\text{NO}_2^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	719.3	$\text{NO}_2^- / \text{N}_2$ 830
$2\text{NO}_2^- + 5\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	459.1	$\text{NO}_2^- / \text{N}_2\text{O}$ 674
$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	340.8	NO / N_2 1353